

e

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-15147

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)2月22日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/50				
C 0 8 J 7/06		Z		
C 2 3 C 16/28				
C 3 0 B 29/04		B 8216-4G		

発明の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-300	(71) 出願人	999999999 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22) 出願日	昭和62年(1987)1月6日	(72) 発明者	山崎 舜平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半 導体エネルギー研究所内
(65) 公開番号	特開昭63-169379		
(43) 公開日	昭和63年(1988)7月13日	審査官	山田 靖

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁場および電場の相互作用を利用して薄膜を形成する装置を用いた薄膜形成方法であって、減圧状態に保持されたプラズマ発生室、該発生室を囲んで設けられた磁場発生手段、前記プラズマ発生室にマイクロ波を供給する手段および前記マイクロ波の電界強度が最大となりかつ電場・磁場相互作用を有する混成共鳴空間またはここより離間した反応性気体の活性状態を保持している空間に、前記反応性気体が導入されるべく筒状カラムを設置し、前記カラム内に被膜形成用物体を設置せしめ、前記筒状カラムを回転または回転させながら振動させて薄膜形成を行い、被膜形成用物体全体に薄膜形成を行うことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】 特許請求の範囲第1項において、前記被膜形成用物体としてはプラスチック材料にて構成された玩

2

具、宝飾用物体又は球状物体であることを特徴とする薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の利用分野】

本発明はマイクロ波電界を加えるとともに、外部磁場を加え、それらの相互作用を用い、かつその電界の最も大きい空間またはその近傍に反応性気体が筒内を透過せしめる構成の筒状カラムの被膜形成手段を設け、このカラムを回転または微振動させて、ダイヤモンドを含有する炭素膜をプラスチックの全表面に形成せしめるとともに、この部品の凹部にも良好に被膜形成がされるべく、混成共鳴を利用して被膜形成を行うための薄膜形成方法に関する。

【従来の技術】

従来、薄膜の形成手段としてECR(電子サイクロトロン

10

共鳴)条件即ち $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  torrの条件下で、少なくとも電子が1周するに十分な低い圧力で活性種を作り、その発散磁場を利用してこの共鳴空間より「離れた位置」に基板を配設して、そこで被膜特にアモルファス構造を有する被膜を形成する電子サイクロトロン共鳴( ECRともいう)を用いる方法が知られている。

このECR CVD法は活性種を磁場によりピンチングし高エネルギー化することにより、電子エネルギーを大きくし、効率よく気体をプラズマ化させている。そのため、高エネルギー条件下でのプラズマをイオンシャワー化(一方のみガス流を有する)した反応性気体を到達させることにより炭素被膜形成を行っていた。

〔従来の問題点〕

しかしかかるシャワー化した炭素化合物の反応性気体を用いた炭素被膜形成方法では、凹凸表面を有する凹部または凸部の側面への被膜形成はまったく不可能であった。また、多数の時計用部品、例えばプラスチック、金属またはガラスでできた時計用枠、窓等の被膜形成用物体の影の部分にダイヤモンドを一部に含む炭素被膜形成を行うこともまったく不可能であった。

また、これまでかかるECRの存在領域でないいわゆる $0.1 \sim 300$  torr特に $3$  torr以上の高い圧力で被膜形成をさせんとしても、プラズマが発生せず、高密度プラズマを利用することは不可能とされていた。特にかかる高い圧力でダイヤモンド結晶性を有する被膜を形成することはこれまで不可能と考えられていた。しかし本発明人は $0.1 \sim 300$  torr好ましくは $3 \sim 30$  torrの高い圧力でも高密度プラズマを作り得ること、そしてかかるプラズマはECRではなく「混成共鳴」という新しいモードであることを見出した。また、かかる混成共鳴領域では被膜形成用物体の凹凸部の側面にも炭素被膜形成を行い得ることをも合わせて発見した。

〔問題を解決すべき手段〕

本発明は、「混成共鳴」を用いた高密度プラズマを利用して炭素被膜形成をプラスチックの表面に行うものである。

このプラスチックとして、潤滑性に優れたことを利用した歯車、耐摩耗性を利用した玩具、またはボタン状または球状の物体、また宝飾(ダイヤモンドの宝石で装飾する)用物体例えばメガネの縁、ボールペン、シャープペンシル等の外枠の全表面にコーティングせんとするものである。

これらの被膜形成用プラスチックを筒状カラムの内に保持し、この内にプラズマ化した気体を流し、その反応生成物をプラスチック用部品の表面にコーティングさせる。この目的のため、マイクロ波電力の電界強度が最も大きくなる領域またはその近傍に被形成面を有する物体を配設する。さらにこの物体の全表面に均一にコーティングするため、このカラムを回転または振動せしめ、気体にとって常に物体の新しい表面が出るように工夫し

ている。また、高密度プラズマを $0.1 \sim 300$  torrの高い圧力で発生、持続させるため、カラムを有する空間にまず $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  torrの低真空中でECR(電子サイクロトロン共鳴)を生ぜしめる。さらに気体を導入し、 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^2$  torr好ましくは $3 \sim 30$  torrと高い空間圧力にプラズマ状態を持続しつつ変化せしめ、この空間の生成物気体の単位空間あたりの濃度をこれまでのECR CVD法に比べ $10^2 \sim 10^4$  倍程度の高濃度にする。するとかかる高い圧力においてのみ初めて分解または反応をさせることができる炭素被膜の形成が可能となる。即ちダイヤモンド、i-カーボン(ダイヤモンドまたは微結晶粒を有する炭素被膜)被膜である。

このダイヤモンドを含む炭素膜の成膜機構は、被膜形成過程において形成されつつある被膜の密の部分の構成物(例えば結晶部分)を残し、表面での結晶成長をせしめつつ、粗の部分の構成(例えばアモルファス部分)を除去して、即ちエッチングをさせつつ行わんとするものである。そして形成された被膜の少なくとも一部に結晶性(ダイヤモンド)を有する被膜を形成せんとするものである。

すなわち本発明は従来より知られたマイクロ波を用いたプラズマCVD法に磁場の力を加え、マイクロ波の電場と磁場との相互作用を用いている。しかし、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  torrで有効なECR(エレクトロンサイクロトロン共鳴)条件を用いていない。

従来より知られたECR(電子サイクロトロン共鳴)とは、 $2.45$  GHzのマイクロ波に対して $875$  gaussの磁場を用いさせて、マイクロ波の共鳴吸収を生じさせるものであり、イオン化率の高いプラズマが生成可能であった。しかしこのECRを起すには、電子の平均自由行程の長い状態すなわち $10^{-4}$  torr程度の高真空が必要とされ、薄膜作製等の応用を考えた場合必要とされる反応圧力では電子の平均自由行程が小さいため、電子が十分に加速される前に衝突し、ECRが生成しにくくなる。

一方混成共鳴とは、ECRが生成されないとされた圧力範囲( $0.1 \sim 300$  torr)において、ECR条件を満たす磁場密度を中心とする磁場領域内に、マイクロ波より電場の最大領域を設定することにより、生成するプラズマ状態を意味しマイクロ波の共鳴吸収とマイクロ波による放電プラズマとが混在した状態のこととあります。

すなわち、マイクロ波の周波数を $2.45$  GHzとすると前述の $875$  Gauss $\pm 185$  Gauss( $\pm 21.1\%$ )の領域、第2図の領域(100)内にマイクロ波による電場の最大位置を合わせると混成共鳴状態の高密度プラズマが得られるものであります。

以下に実施例を示し、さらに本発明を説明する。

〔実施例〕

第1図に本発明にて用いた磁場印加可能なマイクロ波プラズマCVD装置を示す。

同図において、この装置は減圧状態に保持可能なプラズ

マ発生空間(1)、物体に被膜形成する空間(3)、補助空間(2)、磁場を発生する電磁石(5)、(5')およびその電源(25)、マイクロ波発振器(4)、排気系を構成するターボ分子ポンプ(8)、ロータリーポンプ(14)、圧力調整バルブ(11)、筒状カラム(10)、プラスチック(10)、マイクロ波導入室(15)、ガス系(6)、(7)、水冷系(18)、(18')より構成されている。

まずプラスチック部品(10)例えば直径3~10mm厚さ0.2~2mmの歯車、プラスチックネジ、プラスチック製ボタン、宝飾用物体例えばメガネの枠を筒状カラム(10)内にゲート弁(20)よりプラズマ発生空間(1)に配設する。このカラムはマイクロ波および磁場をできるだけ乱させないためステンレスまたは石英製の筒状カラムを用いた。

このカラムは歯車を回転手段(16)により回転(17)させている。この回転は1分間に0.1~10回のスピードとした。さらに図面では省略したが同時に100~10KHzの微振動を与え、それぞれのプラスチック製物体を分散しやすくさせた。

作製工程として、まずこれら全体をターボ分子ポンプ(8)、ロータリーポンプにより $1 \times 10^{-6}$  torr以下に真空排気する。次に非生成物気体(分解反応後固体を構成しない気体)例えばアルゴン、ヘリウムまたは水素(6)を30SCCMガス系(7)を通してプラズマ発生領域(1)に導入し、この圧力を $1 \times 10^{-4}$  torrとする。外部より2.45GHzの周波数のマイクロ波を500Wの強さで加える。磁場約2Kガウスを磁石(5)、(5')より印加し、ECR条件を満たした高密度プラズマをプラズマ発生空間(1)にて発生させる。

この高密度プラズマ領域より高エネルギーを持つ非生成物気体または電子がカラム(10)内を透過(22)し、カラム内のプラスチック製部品(10)の表面上に到り、表面を清浄にする。次にこの非生成物気体を導入しつつ、ガス系(7)より気体特に例えば生成物気体(分解・反応後固体を構成する気体)例えば炭化水素(アセチレン( $C_2H_2$ ))、エチレン( $C_2H_4$ )またはメタン( $CH_4$ )等を200SCCMの流量で導入する。すると空間の圧力をすでに発生しているプラズマ状態を保持しつつ $0.1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-4}$  torr好ましくは0.3~30torr例えば10torrの圧力に変更させる。この空間の圧力を高くすることにより単位空間あたりの生成物気体の濃度を大きくでき被膜成長速度を大きくできる。また同時に気体の廻りこみを大きくすることができる。かくの如く一度低い圧力でプラズマを発生させ、そのプラズマ状態を保持しつつ生成物気体の活性濃度を大きくできる。そして高エネルギーに励起された炭素原子が生成され、カラム(10)内の多数のプラスチック製部品(10)の表面にこの炭素が堆積し、ダイヤモンド又はi-カーボン膜が形成される。

第1図において、磁場は2つのリング状の磁石(5)、(5')を用いたヘルムホルツコイル方式を採用した。さらに、4分割した空間(30)に対し電場・磁場の強度を調べた結果を第2図に示す。

第2図(A)において、横軸(X軸)は空間(30)の横方向(反応性気体の流出方向)であり、縦軸(R軸)は磁石の直径方向を示す。図面における曲線は磁場の等磁位面を示す。そしてその線上に示されている数字は磁石(5)が約2000ガウスの時に得られる磁場の強さを示す。

磁石(5)の強度を調整すると、電極・磁場の相互作用を有する空間(875ガウス $\pm$ 185ガウス以内)で、特に線(26)が875ガウスとなる混成共鳴条件を生ずる等磁場面である。

この共鳴条件を生ずる空間(100)は第2図(B)に示す如く、電場が最大となる領域となるようにしている。第2図(B)の横軸は第2図(A)と同じく反応性気体の流れる方向を示し、縦軸は電場(電界強度)の強さを示す。

第3図は第2図における基板(10)の位置での円形空間の磁場(A)および電場(B)の等磁場、等電場の図面である。第3図(B)より明らかなごとく電場は最大25KV/mにまで達せしめ得ることがわかる。

また比較のために同条件下で磁場を印加せずに薄膜形成を行った。その時基板上に形成された薄膜はグラファイト膜であり、混成共鳴を発生させることがきわめて重要であった。

本実施例にて形成された薄膜の電子線回折像をとったところ、アモルファス特有のハローパターンとともにダイヤモンド(単結晶粒)のスポットがみられ、i-カーボン膜となっていた。さらにマイクロ波電力を上げて形成してゆくに従い、ハローパターンが少しずつ消えてゆき700Wまたはそれ以上でダイヤモンド構造がより多く混入した被膜となった。

〔効果〕

本発明方法によって、立体的な表面形状を持つ被膜形成物体の全体に薄膜形成することが可能となった。

また本発明におけるプラスチック部品はダイヤモンドを一部に含む炭素膜を1~10 $\mu$ の厚さにコーティングできる。このため、このプラスチックもダイヤモンドコートがなされたものとしてイメージアップをさせて高付加価値商品とすることができる。さらにプラスチック歯車上に形成せしめると、表面の滑りやすさと耐摩耗性のため軽くできるとともに、歯車同志がかみあわず、かつ摩耗しない理想材料とすることができる。また球表面に形成し、これを用いベアリング球とすると、軽くかつ廉価なベアリングとすることができる。

また、図面において気体は側より左方向に流れるようにした。しかし左側より右側方向であっても、上より下方向であっても、また下より上方向であってもよい。これらは被膜形成がなされれば物体の大きさ、形状およびそ

の量により決められるべきである。

本発明において、筒状カラムは円筒形としても角状（六角または八角）としてもよい。角状にすると、回転に伴いプラスチック物体を裏返すことができ、物体の全表面にコーティングがしやすい。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明で用いる磁場・電場相互作用を用いたマイクロ波CVD装置の概略を示す。

第2図はコンピュータシミュレーションによる磁場および電場特性を示す。

\* 第3図は電場・磁場相互作用をさせた位置での磁場および電場の特性を示す。

1……プラズマ発生空間

4……マイクロ波発振器

5, 5'……外部磁場発生器

10……時計用部品

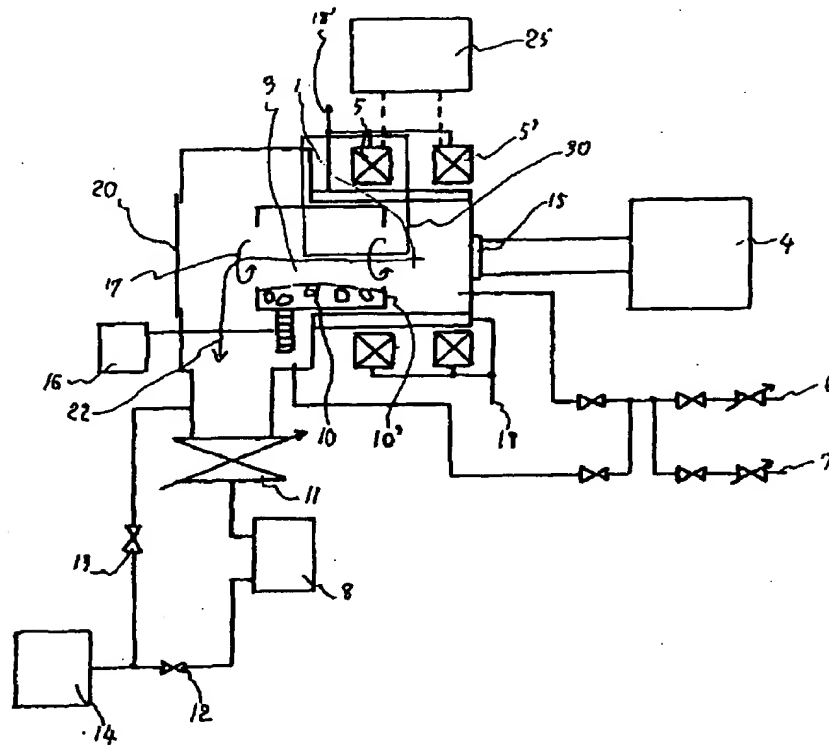
10'……筒状カラム

22……ガス流

100……混成共鳴の生ずる空間

\* 10

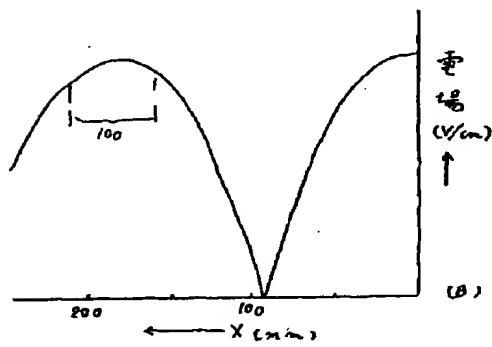
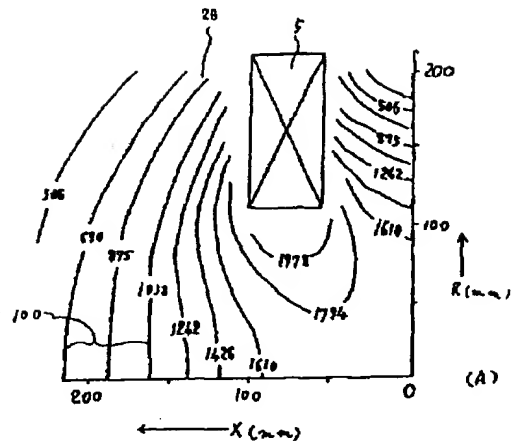
【第1図】



(5)

特公平7-15147

【第2図】



【第3図】

